



特 許 願 (A)

昭和 50 年 11 月 14 日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 発明の名称 多孔性炭素繊維の製造法
2. 発明者 広島県佐伯郡大野町 908-124
今井 良 勝 (ほか 2 名)

3. 特許出願人

〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
電話 (272) 4321 (大代表)
(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 金 澤 信 三

4. 代理人

〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 弁理士 吉 沢 敏 夫

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書
- (2) 願書副本
- (3) 委任状



50 13690

明 細 書

1. 発明の名称 多孔性炭素繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

少なくとも 55 重量% 以上の重合されたアクリロニトリルからなる表面積 20~80 m²/g の多孔性アクリル繊維をヒドロキシルアミンと反応せしめてから 150~300℃ の熱風雰囲気下で熱処理して、繊維内部の空孔および空孔への通路を固定すると同時に、耐炎性を付与して多孔性耐炎繊維とした後、550℃ より高温の酸化性ガス雰囲気中で熱処理して多孔性耐炎繊維の乾燥重量に対する減損率を 30~60%、炭素含有率を 60 重量% 以上とすることを特徴とする多孔性炭素繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アクリル繊維を出発原料とする多孔性炭素繊維の製造法に関するものである。

多孔性炭素化繊維は、活性炭、シリカゲル、

(1)

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 52-63428

③ 公開日 昭 52.(1977) 5.25

② 特願昭 40-136900

② 出願日 昭 50.(1975) 11.14

審査請求 未請求 (全 7 頁)

庁内整理番号

6686 47

⑤ 日本分類

42 E0

⑤ Int. Cl²

D01F p1/4

識別
記号

酸性白土などが気体あるいは液体の脱臭用、脱色用、精製用などの吸着剤として用いられる分野において、これらが粉末あるいは粒状であるための製造及び使用時における欠点をおぎない、さらに繊維状であるために製品形態に多様性を求めることができるものである。

このような繊維状吸着材をセルローズ系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリ塩化ビニル系物質などを原料として製造する提案もあるが、熱分解、炭化、賦活の工程を経て製造されるとき、これらはいずれも熱分解工程において著しい重量減少をひきおこし、更に賦活処理における重量減少を加えると、出発原料の利用効率あるいは炭素化収率は微々たるものといわざるを得ない。

そこで本発明者は、このような出発原料の利用効率を向上させることに留意し、また繊維状吸着材としては従来知られていないタイプであるアクリル系繊維を出発原料として用いて、鋭意検討した結果本発明に到達した。

アクリル系繊維を出発原料としたときの炭素

(2)

化収率の向上は、高強力炭素繊維の開発の歴史が教えるところである。しかし吸着材としての一つの特性と考えられている表面積について市販の炭素繊維で比較すると、アクリル系の炭素繊維はセルロース系などの炭素繊維よりも著しく小さな表面積を持つていることが特徴的である。表面積は繊維内に微小な空孔が存在するときに大きく検出されるもので、アクリル系炭素繊維は繊維内部に空孔が存在しないのか、あるいは存在してもわずかであることを物語っている。

しかしながら周知のごとく、アクリル系繊維はアクリロニトリル系重合体を無機溶剤あるいは有機溶剤に溶解し、湿式紡糸あるいは乾式紡糸によつて繊維化されるので、紡糸工程にはほとんどの場合脱溶剤洗浄工程が組みこまれている。その結果繊維内部には凝固あるいは脱溶剤工程で非均一層を形成したいわゆるボイド(空孔)を内在させている。

一般のアクリル系繊維、特に高強力炭素繊維
(3)

成しており、BET法によつて測定すると20~80 m²/gの表面積をもっていることがわかる。

このような多孔性組織を耐炭化繊維および炭素化繊維にもち込ませ、かつ発達させることが本発明のねらいであるが、通常の方法で製造した多孔質アクリル系繊維では耐炭化の初期段階の空気中での熱処理によつて繊維外表面から空孔に連結する通路が閉塞され、このような状態で耐炭化及び炭素化を行なうと強固な炭層を形成してしまうので、炭素化後に賦活処理を行なっても著しく小さな表面積を持つてとどまる。

アクリル系繊維から先ず耐炭化繊維を得る方法としては、アクリル系繊維を空気中で熱処理して酸化架橋反応とニトリル基間の環化反応とを促進させることによる方法が代表的であり、このような反応は200℃以上の高温度においてすみやかに進行する。

しかしながらアクリル系繊維の分子運動性に関する転移温度は60~160℃とより低温域にあるため、耐炭化処理温度においては、繊維

(5)

の出発原料としてのアクリル系繊維では、紡糸工程で発生したボイドを乾燥工程などで消去し繊維内部を均一にすることに考慮がはらわれているが、本発明においてはアクリル系繊維に内在するボイドを崩壊させることなく固定した多孔性アクリル系繊維を出発原料とすることが特徴の一つである。

多孔性アクリル系繊維は吸湿性アクリル系繊維のある種の製造方法において採用されているように、湿式紡糸で得られた水膨潤状態にある繊維系糸を凝縮状態で熱処理して得る方法、あるいは水膨潤状態の未乾燥繊維を水溶性の有機又は無機化合物で処理して繊維中のボイドにこれらの化合物を充填したのち熱処理を行ない、その後の工程でボイド中に充填された化合物を溶出せしめる方法などによつて容易に得ることができる。

上記の如き方法で製造した繊維の断面を電子顕微鏡で観察するとマイクロファイブシルにかこまれた数百オングストローム直径の空孔組織を形成
(4)

は部分的にゴム状態あるいは流動状態を経過する。

このような原因によつて生じる多孔性アクリル系繊維の空孔に連結する通路の閉塞を防止するためには少くとも空孔への通路部分のポリマーの分子運動性を抑制して通路の形態を固定する必要がある。

耐炭化反応の進行に先だつ繊維基質の軟化の防止は、アクリル系ポリマーに特有な優れた反応性を利用して、化学反応や架橋反応を生じさせた結果得られる耐熱性構造を形成することによつて達成される。

アクリル系ポリマーの耐熱性変成の方法は、衣料用アクリル繊維の物理的、化学的改質で採用されている方法を応用することができる。たとえば酸あるいはアルカリによつてニトリル基を酸化する、アミド基あるいはカルボキシル基を生成せしめてから熱処理を行なう方法、そしてヒドラジン類あるいはグアニジン類で処理してから熱処理を行なう方法などであり、いずれ

(6)

も耐熱性の向上が認められる。

しかしながらこのような処理は、しばしば繊維を容易に膨潤せしめるので耐炎化熱処理を行なうと多孔性繊維の空孔への通路を閉塞してしまい、本発明の目的のためには著しく限定した処理条件を必要とする。

最も効果的な変成処理はヒドロキシルアミン処理である。

アクリル系ポリマーのヒドロキシルアミン処理は、アミドオキシム化反応あるいはイミドオキシム化反応として知られており、ヒドロキシルアミンの硫酸塩あるいは塩酸塩の全部あるいは一部を中和してpHを6.5〜7以上に制御することによつて、酸性染料に可染性となる改質アクリル繊維を得るのに使用されている。

しかしながら本発明のためにはこのような制御は不要であり、酸性側で処理を行なつてもよい。また処理条件も浴比1:20(95℃)において、硫酸ヒドロキシルアミン濃度で10〜60% w/wの濃度範囲の任意の条件で効果を発

(7)

ルアミンと反応せしめてから空气中150〜300℃の雰囲気下で熱処理して、繊維内部の空孔および空孔への通路を固定すると同時に、耐炎性を付与して多孔性耐炎繊維とした後、さらにこの多孔性耐炎繊維を550℃より高温度の酸化性ガス雰囲気中で賦活処理して、重量減少率が30〜60%、炭素含有率を60%以上とすることを特徴とする多孔性炭素繊維の製造法に関するものである。

本発明の原料繊維の製造に用いられるアクリロニトリル系重合体は、少なくとも85重量%以上のアクリロニトリルを含有することが必要であり、アクリロニトリルの含量が85重量%未満になると、本発明の処理を行なつても多孔性繊維組織を維持することができない。

アクリロニトリル以外の共重合成分の種類は特に規制されるものではない。

たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸誘導体、アクリルアミド、メタク

(8)

リルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のアルキルビニルケトン、アクロレイン、メタクロレイン等のアクロレイン誘導体、ユービニルピリジン、ユーメチルユービニルピリジン等のビニルピリジン誘導体、メタリルスルホン酸ソーダ、ステレンスルホン酸ソーダ等のスルホン酸誘導体、酢酸ビニル、メタクリロニトリル等があげられ、これらは単独でも、組合せでも用いられる。

この耐炎化繊維は出発原料のアクリル系繊維が持っているのと同程度の表面積を保持しており、かつロウ炭吸着量で表わされる吸着能は市販の活性炭のそれと類似した値を示す。

上記の方法で得られた耐炎繊維を次いで二酸化炭素、水蒸気あるいは空気などの酸化性ガスの高温雰囲気中で賦活処理することによつて炭素含有率の高い多孔性繊維にすることができるが、出発原料繊維の乾燥重量に対する重量減少率が30〜60%となるように雰囲気温度、処理時間を選定することによつて表面積を著しく増大させることができる。

以上のべたように本発明は表面積が20〜80 m²/gである多孔性アクリル系繊維をヒドロキシ

(9)

リルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン等のアルキルビニルケトン、アクロレイン、メタクロレイン等のアクロレイン誘導体、ユービニルピリジン、ユーメチルユービニルピリジン等のビニルピリジン誘導体、メタリルスルホン酸ソーダ、ステレンスルホン酸ソーダ等のスルホン酸誘導体、酢酸ビニル、メタクリロニトリル等があげられ、これらは単独でも、組合せでも用いられる。

本発明において使用する多孔性アクリル系繊維とは液体窒素の沸点(77°K)における窒素ガスの吸着等温線からBET法で求めた表面積が20〜80 m²/gとなるミクロな空孔を有するアクリル系繊維であり、たとえば湿式紡糸法ではノズルから吐出するときの紡糸浴濃度および温度、延伸後の乾燥温度を適切な条件に設定することによつて容易に製造することができる。

このようにして作つた繊維は、そのまゝでも

(10)

よいが、延伸湿潤糸の状態に加熱水蒸気による熱処理を施すとマイクロな空孔組織を安定化するのに有効である。

なお、本発明で使用するような多孔性アクリル系繊維の製造法は特公開 47-15901、同 48-6650、同 48-8285、同 48-8386 号公報にも説明されている。

しかしながら表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の場合には、耐炎化および炭素化を行なった後に本発明の効果は発揮されないし、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合には著しく脆弱な繊維となつて取扱いが困難になる。

本発明においてヒドロキシルアミン処理を行なう繊維は、乾燥した通常の多孔性アクリル系繊維でもよいが、湿潤繊維の場合にはヒドロキシルアミン処理を行なう前に加圧水蒸気中で湿熱処理を行なうことが、多孔性組織を維持するのに有効である。具体的にいえば表面積を測定するのに湿潤繊維であれば乾燥を行なう必要があるが、加圧水蒸気処理を行なつてから、その温度以下の温度で乾燥を行なうと、測定される

(11)

した。

$$\text{CN基の変成度(％)} = \left(1 - \frac{\text{ヒドロキシルアミン処理繊維の } 2240\text{cm}^{-1} \text{ の吸収強度}}{\text{未処理繊維の } 2240\text{cm}^{-1} \text{ の吸収強度}}\right) \times 100$$

ニトリル基の変成度は、ヒドロキシルアミン処理液のヒドロキシルアミン濃度、処理温度および処理時間によつて異なるので、ニトリル基の変成度が10%以上となるようにヒドロキシルアミン処理条件は制御される。

たとえば処理温度が高くなれば変成は速やかに行なわれるので90～95℃の高温で処理すると短時間で目標値に達するが、同様の目的で比較的低温でヒドロキシルアミンを吸尽させたのちに蒸気処理を行なうのも効果的である。

本発明における耐炎化熱処理は酸炭、二酸化窒素、亜硫酸ガス等を含む酸化性雰囲気中で行なわれ、特に加熱空気中に行なうのが取り扱ひ上容易である。熱処理温度は150～300℃の温度範囲が採用されるが、その下限温度はヒドロキシルアミン処理によるニトリル基の変成度およびヒドロキシルアミン処理繊維が湿潤状

(13)

表面積は乾燥温度に依存しなくなる。

本発明におけるヒドロキシルアミン処理は、市販されているヒドロキシルアミン無機強酸塩をそのまま用いるか、または該無機強酸塩に対して等モル前後の塩基性物質を加えた水溶液中で行なわれる。通常市販されているヒドロキシルアミンの無機強酸塩とは塩酸塩、硫酸塩が最も一般的である。また塩基性物質としては苛性ソーダ、第二リン酸ナトリウム、第二リン酸アンモニウム、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどである。

アクリロニトリルのニトリル基とヒドロキシルアミンが反応してアミドオキシム又はイミドオキシム化するといわれているアクリル系繊維とヒドロキシルアミンとの反応の程度は、KBr錠剤法の赤外吸収スペクトルを測定することによつて 1680 cm^{-1} の特性吸収の出現および 2240 cm^{-1} の吸収強度の減少から確めることができる。ここではヒドロキシルアミン処理によるニトリル基の変成度を次式で定義して尺度と

(12)

度にあるかに依存する。

すなわち湿潤繊維においては、耐炎化熱処理する前に予備乾燥を行なった方が耐炎化反応を均一に、かつ短時間に行なうことができるが、上記の温度範囲をとる限り必ずしも本発明の工程として不可欠な工程ではない。またアクリル系繊維のニトリル基の変成度が増大するようにヒドロキシルアミン処理が行なわれると、ニトリル基の変成度が増すにつれて下限温度が高くなるので耐炎化反応はより短時間で得られることになる。ここにいう耐炎化熱処理の下限温度とは多孔性アクリル系繊維の空孔組織を維持するための下限温度を意味し、下限温度において5～30分の等温処理時間をとるならば、その後適当な昇温勾配で高温にもたらしことによつて多孔性耐炎繊維を得ることができる。

本発明における耐炎性の判定は、消防庁の法規性試験法 T45 度マイクロバーナー法に準拠して試験を行ない、そのときの耐炎性が優秀(炎、煙全くなし)、あるいは耐炎性良好(炎は全く

(14)

なし、若干煙が出る)な状態を耐炎繊維という。

本発明における賦活処理は、活性炭の賦活処理に用いられる方法を採用することができるが、雰囲気窒素を窒素ガスなどの不活性ガスで置換した後、賦活処理温度まで昇温することが重量減少率を少なくするのに効果的である。賦活処理を行なう酸化性雰囲気はたとえばキャリアーガスとして窒素ガスを用いて水蒸気を供給する方法で調整され、水蒸気量、処理温度、および処理時間によつて重量減少率が30~60%になるようにコントロールされる。賦活処理温度は550℃以上が好ましく、550℃以下では表面積を増大させることに関してほとんど効果がない。重量減少率が60%以上になると繊維は著しく脆弱になるにもかかわらず、表面積の増大効果はわずかである。また炭素含有率60%以上の条件も、多孔性炭素繊維を得るための必須条件であり、特に65%以上の炭素含有率とすることが好ましい。

本発明において得られる繊維はフィラメント、

(15)

このようにして得られた繊維(A)を顕微鏡で観察したところ、表面および内部にポイドを多数有しており、またBET法で測定すると、42 ml/gの表面積を持っていた。

上記の方法において5倍の延伸後、糸条を120℃の熱ローラーで乾燥し、2.45 kg/cm²の加圧水蒸気中で緩和収縮させることによつて得た比較繊維(B)にはポイドがなく表面積は1 ml/g以下であつた。

繊維(A)をヒドロキシルアミン硫酸塩((NH₂OH)₂H₂SO₄) 10 gと苛性ソーダ2.5 gを含む水溶液2 g(浴比1:20)で95℃3時間処理し、室温で一昼夜風乾して繊維(C)とした。

繊維(C)のニトリル基の変成度は11.2%であり、表面積は38 ml/gであつた。

繊維(A)、(B)、(C)を金枠に定長に固定して、150℃の熱風乾燥機で30分熱処理し、その後2℃/minの昇温速度で270℃にもたらし、2時間放置してから取り出した。これらの繊維の耐

(17)

火、および耐燃物、不織布などの形態を持つたものであり、それはアクリル系繊維の状態あるいは耐炎化繊維の状態でもよい。

以下に実施例によつて本発明の多孔性耐炎性繊維および多孔性炭素化繊維をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の参考例、実施例中の重合体及び紡糸浴の組成を示すは重量基準である。

参考例 1

アクリロニトリル93%、酢酸ビニル7%よりなる重合度約2000の共重合体を重量比33.5%でジメチルアセトアミドに溶解し、通過脱泡を行なつて紡糸原液とした。この紡糸原液をジメチルアセトアミド55%、60℃の水溶液からなる紡糸浴中にノズルより一定速度で吐出して凝固させた。形成された糸条を、次いで、直ちに沸騰水中で洗浄しながら2.1デニールの繊維になるように5倍に延伸し、脱水後40℃にて乾燥した。

(16)

炎性、表面積、デニールおよび重量変化を比較して第1表に示す。

第 1 表

	デニール (d)	重量減少率 (%)	表面積 (m ² /g)	耐炎性
繊維Aからの熱処理繊維	2.5	2.3	1以下	少し炎がでる
繊維Bからの熱処理繊維	3.0	4.2	1以下	少し炎がでる
繊維Cからの熱処理繊維	2.7	2.0	35	良好

繊維(C)からの熱処理繊維は耐炎性繊維となつており、かつ表面積は出発繊維が持っていた水準を保つたが、ヒドロキシルアミン処理を行なっていない繊維(A)の場合は、もともと多数のポイドを持っていない比較繊維(B)と同様に表面積が検知できないものになつていた。

参考例 2

アクリロニトリル95%、アクリル酸メチル4%、メタクリル酸1%よりなる重合度約2200

(18)

第 2 表

実験 番号	ヒドロキシルアミン 硫酸塩濃度 (g/l)	80℃乾燥繊維		表面積 (ml/g)	
		ニトリル基変 成率 (%)	表面積 (ml/g)	150℃熱 処理繊維	190℃熱 処理繊維
1	0	0	61.4	3.9	1以下
2	2	2.0	51.4	24.6	1以下
3	5	5.8	63.2	41.4	1.2
4	10	12.0	58.0	49.8	22.1
5	15	15.1	51.7	55.1	46.4
6	20	18.7	52.7	51.5	46.1
7	25	23.2	41.6	41.5	44.2

の共重合体を重量比20%でシメチルアセトアミドに溶解し、予脱泡して紡糸原液とした。この紡糸原液をシメチルアセトアミド70%、40℃の水溶液からなる紡糸浴中にノズルから一定速度で吐出して凝固させた。形成された糸条を次いでただちに沸騰水中で洗浄しながら5倍に延伸し、更に3kg/cm²の加圧水蒸気中で2倍の追加延伸をほどこして、1.2デニールの湿潤繊維を得た。この繊維を湿潤状態のまま2kg/cm²の加圧水蒸気中で緩収縮させた後、ヒドロキシルアミン硫酸塩に対して第二リン酸ソーダを1.54倍使用して調製した濃度の異なる処理液中で浴比1:20、温度95℃時間120分の条件でヒドロキシルアミン処理を行なつた。これらは脱液し、80℃で乾燥して表面積および繊維のニトリル基変成率を測定した。更にこれらのヒドロキシルアミン処理繊維を150℃および190℃の熱風乾燥機中でそれぞれ30分定長熱処理してから表面積を測定した。結果を第2表に示す。

(19)

190℃の熱処理を行なつても出発原料繊維の表面積が維持されることが示されている。

実施例

参考例2における実験1および6の繊維をさらに熱風乾燥機中で190℃35分定長で処理したのち、6℃/minの昇温速度で215℃まで加熱して60分放置し、更に230℃に昇温して60分放置する方法で耐炎化熱処理を行なつた。

次いで内径8cm、長さ1mの縦型高温炉(炉芯は石英ガラス)に上配耐炎化繊維約300mgを懸垂させ、500℃、600℃、700℃および800℃の温度で水蒸気処理を行なつた。その方法はまず常温で、炉芯管内の空気を窒素で十分置換した後、200cc/minの流量の窒素ガスを流しつつ所定の温度まで7℃/minの昇温速度で昇温した。その後窒素ガスをキヤリヤーガスとして3.5g/hrの割合の水蒸気を90分間供給した。水蒸気の供給が終了すると窒素ガスを流しつつ降温して繊維を取り出した。得

(21)

第2表より明らかなように、ヒドロキシルアミン処理を行なっていない繊維(実験1)は150℃の熱処理によつて表面積が著しく低下するのに対し、実験3~7のヒドロキシルアミン処理を行なつた繊維においては、出発原料繊維の持つ表面積を維持していることが示されている。またニトリル基の変成率が12%以上になるように繊維が改質されることによつて、

(20)

られた繊維の重量減少率、炭素含有率および表面積を第3表に示す。

第 3 表

	水蒸気処理 温度(℃)	重量減少率 (%)	炭素含有率 (%)	表面積 (ml/g)
実験1からの繊維(D)	800	55	84.6	3.2
実験6からの繊維(E)	500	20.6	66.1	8.3
" (F)	600	36.1	72.8	21.0
" (G)	700	43.3	83.5	222.8
" (H)	800	58.0	87.2	540.2

本発明の繊維である(F)、(G)および(H)は出発原料のアクリル繊維が持つ表面積と同等か、あるいは著しく高い表面積を持っているが、比較繊維(D)および(E)の表面積は10ml/g以下の値であった。

(22)

4 前記以外の発明者

広島県大竹市立戸 ^{フクノ}ユ-^{フクノ}フ-^{フクノ}フ ^{フクノ}フ ^{フクノ}フ ^{フクノ}フ ^{フクノ}フ

広島県大竹市黒川 ^{フクノ}ユ-^{フクノ}フ-^{フクノ}フ ^{フクノ}フ ^{フクノ}フ ^{フクノ}フ ^{フクノ}フ